

Р. Р. Давлетбаев, Н. Махиянов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК *цис*-БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР *

Публичное акционерное общество «Нижнекамскнефтехим», Российская Федерация, 423574,
Республика Татарстан, г. Нижнекамск

Методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения и гель-проникающей хроматографии (ГПХ) изучены промышленные бутадиеновые каучуки с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, полученные на неодим- и кобальтсодержащих каталитических системах. Проведён анализ спектров ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H при изменении типа растворителя и концентрации раствора; при этом определены структура терминальных звеньев макромолекул и величина эффективной молекулярной массы цепи изученных бутадиеновых каучуков. По результатам измерений с помощью метода ГПХ, оснащенного вискозиметрическим детектором, рассчитаны значения показателя разветвлённости макромолекул. Эти данные позволили определить среднечисленную молекулярную массу исследуемых каучуков и уточнить значения коэффициентов Марка—Куна—Хауинка—Сакурады при обработке кривых молекулярно-массового распределения. Показано, что при совместном использовании возможностей спектроскопии ЯМР и ГПХ повышается точность определения молекулярных параметров каучуков. Библиогр. 15 назв. Ил. 3. Табл. 2.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, гель-проникающая хроматография, молекулярно-массовое распределение, терминальные звенья.

R. R. Davletbayev, N. Makhiyanov

DETERMINATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF *cis*-POLYBUTADIENE RUBBERS BY NMR SPECTROSCOPY

Public Joint-Stock Company “Nizhnekamskneftekhim”, Nizhnekamsk, Republic of Tatarstan,
423574, Russian Federation

With the use of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (at an Larmor frequency of 600 MHz for proton resonance) and gel-permeation chromatography (GPC), the industrial polybutadiene rubbers with high *cis*-1,4-units content produced on neodymium and cobalt-containing catalytic systems were studied. An analysis has been made of the NMR spectra (both ^1H and ^{13}C) for different types of deuterated solvents and concentrations of solutions. As a result, the structure of terminal units and the equivalent weight (molecular weight per terminal group) of test butadiene rubbers were determined. From viscometry equipped GPC data — the branching parameter and from NMR data — the number-averaged molecular weights were also calculated. It is shown that in the package with viscometry equipped GPC data, modern ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy offers scope for ascertainment of results for determining molecular-weight-distributions. Refs 15. Figs 3. Tables 2.

Keywords: NMR spectroscopy, gel-permeation chromatography, molecular-weight-distribution, terminal units.

Введение. Продукты полимеризации диенов — диеновые каучуки, в том числе и полибутадиены (ПБ) с высоким (более 95 мол. %) содержанием *цис*-1,4-звеньев

* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

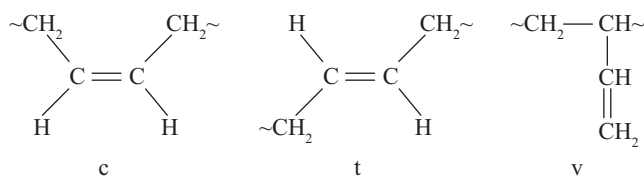


Рис. 1. Конфигурации мономерных звеньев в полибутадиене: *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 1,2

(рис. 1) — трудный объект исследования методом спектроскопии ЯМР. Каждое мономерное звено в макромолекулах этих полимеров содержит двойную связь, которая усиливает спин-спиновые взаимодействия, а высокая симметрия структурных элементов цепи усложняет тип спиновых систем. Вследствие этого сигналы представляют собой спектры не первого порядка с уширенными и перекрытыми линиями. Другая трудность использования метода ЯМР, особенно при количественном анализе, обусловлена высокой массой макромолекул диеновых каучуков (10^5 г/моль и более): сигналы терминальных (находящихся на концах цепи) структур и узлов разветвлений для таких больших цепных молекул будут на три-четыре порядка слабее сигналов мономерных звеньев цепи. Этими обстоятельствами, по-видимому, следует объяснить то, что известные попытки [1–4] исследования молекулярных характеристик ПБ с помощью ЯМР были проведены лишь для низкомолекулярных и/или гидрированных образцов.

Между тем в сведениях о терминальных структурах и узлах разветвлений «зашифрована» информация о механизме полимеризации. Молекулярные характеристики полимера, в том числе средневесовая M_w и среднечисленная M_n молекулярные массы, показатель разветвленности g решающим образом влияют на его важнейшие потребительские свойства. И в лабораторных, и в промышленных условиях величины M_w и M_n каучуков с такой высокой молекулярной массой и широким ММР (полидисперсность M_w/M_n на уровне 3,0 и более) определяют с помощью ГПХ при многочисленных условных допущениях. Поэтому данные спектроскопии ЯМР как метода, не требующего предварительной количественной калибровки, могли бы существенно улучшить точность этих измерений.

В представленной работе сообщается о попытке количественной оценки с помощью спектроскопии ЯМР (на ядрах ^1H и ^{13}C) молекулярных характеристик промышленных образцов *цис*-бутадиеновых каучуков в сочетании с методом ГПХ.

Экспериментальная часть. Изучены образцы каучука СКДН, произведённого на ПАО «Нижнекамскнефтехим» с использованием неодимсодержащей каталитической системы, и его зарубежных аналогов: «неодимовых» (BUNA-CB25, Syntecsa-44) и «кобальтового» (Aldrich-18,137-4) каучуков. Молекулярная структура «кобальтового» ПБ, должна заметно отличаться от «неодимовых» ПБ [5], поэтому мы использовали его в качестве «образца сравнения». Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker Avance-600 (напряжённость постоянного магнитного поля 14,1 Тл; рабочая частота при резонансе на ядрах ^1H и ^{13}C — 600 и 150 МГц соответственно). Образцы каучуков растворяли в дейтерированных растворителях: бензоле- d_6 (концентрация раствора 2–3 мас. %) и в хлороформе- d (2–3 и 15–20%) при записи спектров ЯМР ^1H и в хлороформе- d (15–20%) в случае спектров ЯМР ^{13}C .

При съёмке и обработке спектров следовали требованиям, предъявляемым к спектроскопии ЯМР при количественных измерениях [6]. Так, например, с учётом значений времени спин-решёточной релаксации T_1 ядер ^1H и ^{13}C в растворах ПБ, равных 1–2 с [7, 8], для «восстановления» спиновой системы после возбуждающего импульса

(при угле поворота вектора ядерной намагниченности не более 40°) устанавливался временной промежуток длительностью не менее 10–12 с. Углеродные спектры каждого образца снимали не менее трёх раз с повышением числа накоплений от 15 до 30 тысяч. Протонные спектры регистрировали с варьированием типа растворителя, концентрации раствора и числа накоплений. Каждый из записанных спадов свободной

**Конфигурационно-изомерный состав
цис-бутадиеновых каучуков по данным
спектроскопии ЯМР**

Марка каучука	Каталитическая система	Мономерные звенья, мол. %		
		цис-1,4	транс-1,4	1,2
СКДН	Nd	96,4	2,8	0,8
BUNA-CB-25	Nd	95,5	4,0	0,5
Syntecca-44	Nd	96,9	2,4	0,7
Aldrich-18,137-4	Co	97,3	1,2	1,5

Таблица 1

индукции подвергался фурье-преобразованию и без предварительной математической обработки, и с «экспоненциальным уширением», и с использованием «лоренц-гауссового умножения» [9]. Приведённые в табл. 1 и 2 результаты измерений с помощью спектроскопии ЯМР являются усреднёнными с учётом всех вышеуказанных вариантов.

Таблица 2

**Молекулярные характеристики цис-бутадиеновых каучуков по данным
гель-проникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР**

Марка каучука	ГПХ				ЯМР + ГПХ			
	M_n , 10 ³ г/моль	M_w/M_n	Коэффициенты Марка—Хаувинка		M_n , 10 ³ г/моль	M_w/M_n	Коэффициенты Марка—Хаувинка	
			$K \cdot 10^3$	α			$K \cdot 10^3$	α
СКДН	78*	2,7	7,600	0,440	156	3,0	0,950	0,570
	129**	3,3	0,305	0,725		3,2	0,305	0,700
BUNA	116*	2,4	0,578	0,670	177	2,4	0,950	0,578
	142**	2,5	0,305	0,725		2,5	0,308	0,696
Syntecca	106*	2,5	0,160	0,776	128	2,3	0,950	0,570
	126**	2,8	0,305	0,725		2,4	0,308	0,749
Aldrich	90*	2,9	0,160	0,776	200	3,9	0,950	0,508
	89**	3,6	0,305	0,725		3,9	0,308	0,622

Примечание. Результаты ГПХ приведены для измерений в растворах в ТГФ* и толуоле**.

Измерения методом ГПХ проводили на приборах Waters-Breeze (элюент — тетрагидрофуран (ТГФ) при температуре 40°C; три стирогелевые колонки с диапазоном разделения молекулярных масс 10²–10⁷ г/моль; детектор — рефрактометрический) и «Alliance-GPCV-2000 Waters» (толуол при 55°C; четыре колонки 10²–10⁷ г/моль; детекторы — рефрактометрический и дифференциальный вискозиметрический, позволяющий определять величину η). Приборы ГПХ калибровали по набору из двадцати стандартных образцов полистирола с узкими (полидисперсность не более 1,1) ММР и молекулярными массами от 5 · 10² до 8 · 10⁶ г/моль.

Результаты и их обсуждение. Современная спектроскопия ЯМР обладает качествами, очень важными для количественных измерений: высокой чувствительностью, широким динамическим диапазоном, однородностью магнитного поля и стабильностью условий резонанса. Это позволяет, при накоплении на уровне 10⁴ спектров и более, наблюдать резонансы ядер ¹³С терминальных структур изучаемых каучуков. Так, в спектрах ЯМР ¹³С (рис. 2) наблюдаются сигналы, значительно уступающие по интенсивности сигналам ядер ¹³С 1,2-звеньев ПБ, содержание которых, в свою очередь, находится

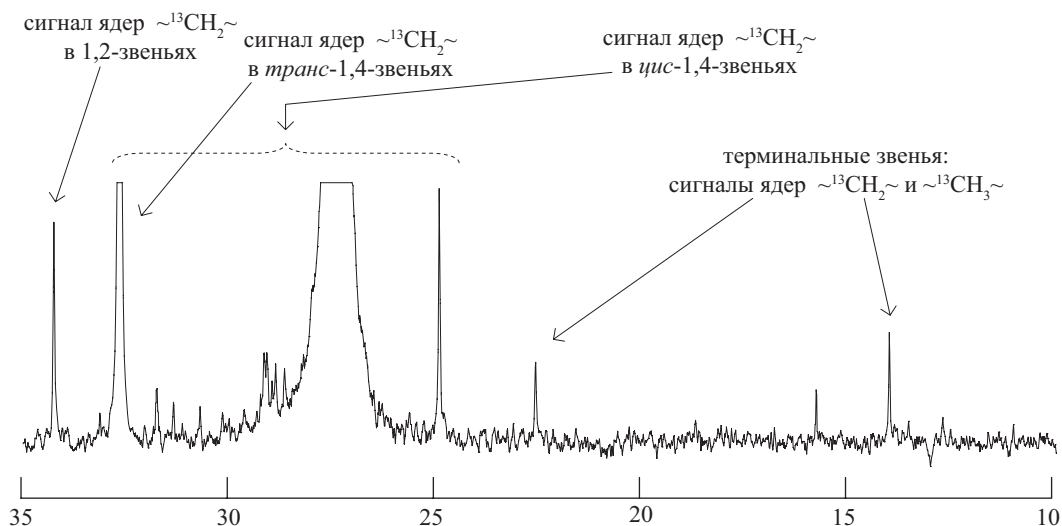


Рис. 2. Участок спектра ЯМР ^{13}C каучука СКДН:

частота резонанса 150 МГц, значения химических сдвигов установлены относительно сигнала ядер ^{13}C дейтерохлороформа при 77 м. д., спектр усилен примерно в 300 раз

на минорном (ниже 0,8%) уровне (см. табл. 1). Линии при 22,6 и 14,1 м. д. отнесены нами на основании литературных данных [1–4] к метиленовым и метильным углеродам терминальных этильных $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_3$ групп. Отношение сигнал/шум в этом случае позволяет определить значение интегральной интенсивности в соответствии с требованиями количественного ЯМР [6].

Отнесения для спектров ЯМР ^{13}C подтверждаются и при анализе протонных спектров (рис. 3). Сигнал метильных протонов в области 0,9 м. д. для растворов и в хлороформе, и в бензоле представляет собой триплет дублетов с вицинальной константой спин-спинового взаимодействия порядка 7 Гц и аллильной константой на уровне 2 Гц.

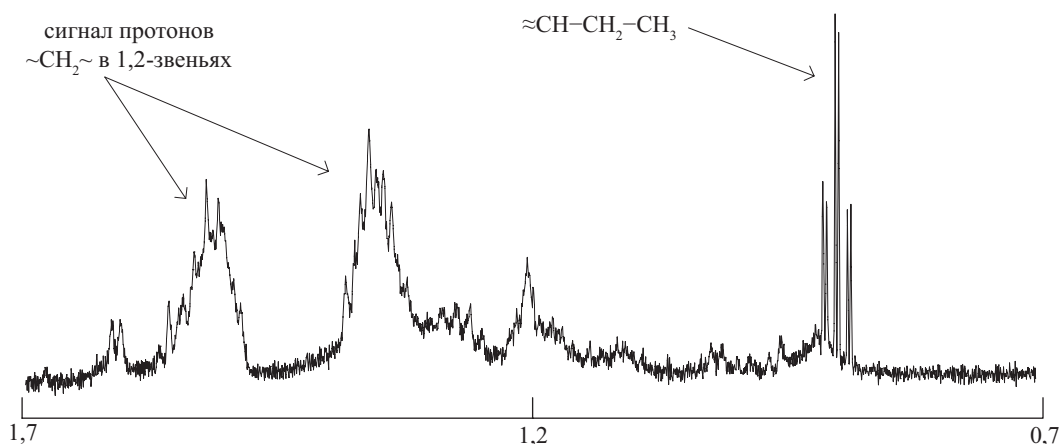


Рис. 3. Участок спектра ЯМР ^1H каучука СКДН:

частота резонанса 600 МГц, значения химических сдвигов установлены относительно сигнала остаточных протонов дейтеробензола при 7,16 м. д.

Такие величины и характер расщеплений в сочетании с данными углеродных спектров позволяют предположить структуру терминального звена ПБ в виде фрагмента $\approx \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Конфигурационно-изомерный состав исследованных каучуков определяли по данным спектроскопии ЯМР в соответствии с разработанной ранее методикой [10, 11]. Приведённые результаты (см. табл. 1) позволяют высказать следующие заключения. Во-первых, хорошо заметно, что для каучуков, полученных с помощью неодимсодержащих каталитических систем, содержание *транс*-1,4-звеньев существенно превышает долю 1,2-звеньев, в то время как в «кобальтовом» полимере эти структуры почти равновзвешены. Это подтверждает предварительную (по «паспортным» данным и по результатам атомно-эмиссионной спектроскопии о содержании остаточных металлов) идентификацию образцов по типу каталитической системы. Во-вторых, содержание *цис*-1,4-звеньев для всех исследуемых каучуков находится практически на одном уровне. Это позволяет, исходя из хорошо известных представлений [12], одинаковым образом учитывать влияние микроструктуры при обработке результатов измерений методом ГПХ.

По соотношению интегральных интенсивностей сигналов терминальных и мономерных («внутрицепных») звеньев и в протонных, и в углеродных спектрах можно оценить так называемую «эффективную молекулярную массу» M_z — молекулярную массу, приходящуюся на одну терминальную группу макромолекулы. Чтобы рассчитать значения M_n , необходимы сведения о среднем числе разветвлений на макромолекулу N_b . Эту величину можно определить по результатам измерений показателя разветвлённости g с помощью вискозиметрического детектора. Для ПБ, полученных ионно-координационной полимеризацией, обычно предполагают длинноцепочечный характер разветвлений и функциональность, равную трём [13]. С учётом этого среднее количество разветвлений составило 0,6, 0,9, 1,0 и 2,0 для каучуков СКДН, Syntecca, BUNA и Aldrich соответственно.

При функциональности разветвлений, равной трём, нетрудно на основе подходов, изложенных в работе [13], получить следующие выражения для расчёта величины M_n :

$$M_n = (2N_b + 1)M_z, \quad N_b > 1; \quad (1)$$

$$M_n = (N_b + 2)M_z, \quad N_b < 1. \quad (2)$$

Рассчитанные с помощью выражений (1), (2) значения M_n приведены в шестой колонке табл. 2. Они заметно отличаются от значений среднечисленной массы, рассчитанных по данным ГПХ (вторая колонка таблицы) с помощью «обычных» коэффициентов Марка—Куна—Хаувинка—Сакурады при использовании в качестве элюента ТГФ [14] и толуола [15]. Отметим при этом, что для внесения в колонку 2 таблицы для каждого образца каучука были выбраны результаты метода ГПХ с наилучшей сходимостью при измерениях в ТГФ и толуоле.

Далее была проведена подгонка результатов измерений методом ГПХ (при варьировании коэффициентов Марка—Куна—Хаувинка—Сакурады) к значениям M_n , рассчитанным с помощью данных ЯМР; соответствующие значения коэффициентов указаны в последних колонках табл. 2.

Заключение. Сравнение «подправленных» таким образом результатов ГПХ с первоначальными данными позволяет делать следующие выводы. Во-первых, улучшилась воспроизводимость измерений молекулярных параметров *цис*-бутадиеновых каучуков методом ГПХ при различных условиях (оснащение прибора, температура и растворитель при элюировании) — это хорошо видно при сопоставлении значений величин (M_w/M_n) , полученных без и с учётом данных ЯМР. Далее следует отметить, что

значения коэффициентов Марка—Куна—Хаувинка—Сакурады, полученные с учётом данных ЯМР, практически одинаковы для всех «неодимовых» каучуков, в то время как для «кобальтового» каучука Aldrich наблюдается сильное отличие от них. Этого и следовало ожидать, так как при синтезе на кобальтовых каталитических системах резко усиливается разветвлённость макромолекул и упирается ММР [5]. Таким образом, сочетание возможностей методов ЯМР и ГПХ позволяет рассчитать высокоточные коэффициенты Марка—Куна—Хаувинка—Сакурады, применимые для каучуков, синтезированных на каталитических системах одной и той же природы. И, наконец, при этом удается повысить точность (правильность) количественного анализа: так, результаты измерений молекулярных масс «переводятся» на совершенно другой уровень (с 80–140 до 150–200 тыс. г/моль для величины M_n).

В то же время нельзя не отметить ряд обстоятельств, способных повлиять на точность измерений. Выше подчеркивалось, что результаты ГПХ обрабатываются при определённых допущениях, учитывающих возможное влияние параметров микро- и макроструктуры полимера. При обсчёте данных ЯМР учитывается всего лишь функциональность разветвлений. Очень важно, что при обработке данных ГПХ необходим учёт характера (длинно- или короткоцепочечного) разветвлённости макромолекул, а при обсчёте результатов ЯМР — нет. Более высокого уровня точности измерений можно достичь при использовании фракционирования образцов изучаемых каучуков по молекулярным массам. Следует ожидать, что при этом заметно усилится интенсивность сигналов разветвлённых участков цепи в спектрах высокомолекулярных фракций и сигналов терминальных участков — в спектрах низкомолекулярных фракций.

Авторы признательны А. В. Кисину и М. Г. Кузнецовой (Государственный НИИ химии и технологии элементоорганических соединений, Москва) за съёмку спектров ЯМР и К. М. Кубанову (Нижнекамскнефтехим) за любезно предоставленные образцы каучуков.

Литература

1. Zhao F., Su H., Su B., Zhang Sh., Wang Ch. Study of long-chain branching in polybutadiene by ^{13}C NMR spectrometry // Polymer Comm. (Sin.). 1982. N 3. P. 225–230.
2. Podkorytov J. S., Lubnin A. V. ^{13}C NMR spectra of the models for the end-group analysis of polybutadiene // Magn. Reson. Chem. 1991. Vol. 29, N 6. P. 561–565.
3. Skuratov K. D., Lobach M. J., Shibaeva A. N., Shurlyayeva L. A., Erokhina T. V., Osetrova L. V., Kormer V. A. Structure of initial, ultimate and inner chain units of polybutadiene obtained with rare-earth catalyst as revealed by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy // Polymer. 1992. Vol. 33, N 24. P. 5202–5207.
4. Rao P. V. C., Upadhyay V. K., Muthukumar P. S. Hydrogenation of polybutadienes catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ and a structural study // Europ. Polym. J. 2001. Vol. 37, N 6. P. 1159–1164.
5. Pires N. M. T., Ferreira A. A., de Lira C. H., Coutinho P. L. A., Nicolini L. F., Soares B. G., Coutinho F. M. B. Performance evaluation of high-cis 1,4-polybutadienes // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 99, N 1. P. 88–99.
6. Alvarado E. Practical guide for quantitative 1D NMR integration. Michigan, 2010. URL: http://www.umich.edu/chemnmr/docs/quantitative_NMR.pdf.
7. Van der Velden G., Didden C., Veermans T., Beulen J. A new method for the microstructure determination of polybutadiene with *cis*-1,4, *trans*-1,4, and vinyl-1,2 units by ^{13}C NMR // Macromolecules. 1987. Vol. 20, N 6. P. 1252–1256.
8. Makhyanov N., Sadykov R. Kh. PMR spectra and internal rotation in *cis*-1,4-polybutadiene // J. Struct. Chem. 1992. Vol. 32, N 6. P. 820–823.
9. Lindon J. C., Ferrige A. G. Digitization and data processing in Fourier transform NMR // Progr. NMR Spectrosc. 1980. Vol. 14, N 1. P. 27–66.

10. Makhiiyanov N. Determination of configurational isomers in polybutadienes by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy // *Polym. Sci. (A)*. 2012. Vol. 54, N 2. P. 69–80.
11. Махиянов Н. Микроструктура бутадиеновых каучуков с высоким содержанием *cis*-1,4-звеньев по данным ЯМР ^{13}C : количественные соотношения // *Каучук и резина*. 2014. № 6. С. 8–11.
12. Zeng W., Du Y., Xue Y., Frisch H. L. Mark—Houwink—Staudinger—Sakurada constants // *Physical properties of polymers handbook* / ed. by J. E. Mark. Springer Science, 2007. P. 305–318.
13. Grechanovskii V. A. Branching in polymer chain // *Rubb. Chem. Technol.* 1972. Vol. 45, N 3. P. 519–545.
14. ASTM D3593-80: Test method for molecular weight averages and molecular weight distribution of certain polymers by liquid size-exclusion chromatography using universal calibration.
15. Sharaf M. A. *Cis*-1,4-polybutadiene // *Polymer data handbook* / ed. by J. E. Mark. Oxford University Press, Inc., 2009. P. 323–335.

References

1. Zhao F., Su H., Su B., Zhang Sh., Wang Ch. Study of long-chain branching in polybutadiene by ^{13}C NMR spectrometry. *Polymer Comm. (Sin.)*, 1982, no 3, pp. 225–230.
2. Podkorytov J. S., Lubnin A. V. ^{13}C NMR spectra of the models for the end-group analysis of polybutadiene. *Magn. Reson. Chem.*, 1991, vol. 29, no 6, pp. 561–565.
3. Skuratov K. D., Lobach M. J., Shibaeva A. N., Shurlyaeva L. A., Erokhina T. V., Osetrova L. V., Kormer V. A. Structure of initial, ultimate and inner chain units of polybutadiene obtained with rare-earth catalyst as revealed by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Polymer*, 1992, vol. 33, no 24, pp. 5202–5207.
4. Rao P. V. C., Upadhyay V. K., Muthukumar P. S. Hydrogenation of polybutadienes catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ and a structural study. *Europ. Polym. J.*, 2001, vol. 37, no 6, pp. 1159–1164.
5. Pires N. M. T., Ferreira A. A., de Lira C. H., Coutinho P. L. A., Nicolini L. F., Soares B. G., Coutinho F. M. B. Performance evaluation of high-*cis* 1,4-polybutadienes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 99, no 1, pp. 88–99.
6. Alvarado E. Practical guide for quantitative 1D NMR integration. Michigan, 2010. Available at: http://www.umich.edu/~chemnmr/docs/quantitative_NMR.pdf.
7. Van der Velden G., Didden C., Veermans T., Beulen J. A new method for the microstructure determination of polybutadiene with *cis*-1,4, *trans*-1,4, and vinyl-1,2 units by ^{13}C NMR. *Macromolecules*, 1987, vol. 20, no 6, pp. 1252–1256.
8. Makhiiyanov N., Sadykov R. Kh. PMR spectra and internal rotation in *cis*-1,4-polybutadiene. *J. Struct. Chem.*, 1992, vol. 32, no 6, pp. 820–823.
9. Lindon J. C., Ferrige A. G. Digitization and data processing in Fourier transform NMR. *Progr. NMR Spectrosc.*, 1980, vol. 14, no 1, pp. 27–66.
10. Makhiiyanov N. Determination of configurational isomers in polybutadienes by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Polym. Sci. (A)*, 2012, vol. 54, no 2, pp. 69–80.
11. Makhiiyanov N. Микроструктура бутадиеновых каучуков с высоким содержанием *trans*-1,4-звеньев по данным ЯМР ^{13}C : количественные соотношения. [Microstructure of butadiene rubbers with high content *cis*-1,4 units according to nuclear magnetic resonance ^{13}C : quantitative ratios] *Kauchuk i rezina [Rubber and rubber]*, 2014, no 6, pp. 8–11. (In Russian)
12. Zeng W., Du Y., Xue Y., Frisch H. L. Mark—Houwink—Staudinger—Sakurada constants. *Physical properties of polymers handbook*. Ed. by J. E. Mark. Springer Science, 2007, pp. 305–318.
13. Grechanovskii V. A. Branching in polymer chain. *Rubb. Chem. Technol.*, 1972, vol. 45, no 3, pp. 519–545.
14. ASTM D3593-80: Test method for molecular weight averages and molecular weight distribution of certain polymers by liquid size-exclusion chromatography using universal calibration.
15. Sharaf M. A. *Cis*-1,4-polybutadiene. *Polymer data handbook*. Ed. by J. E. Mark. Oxford University Press, Inc., 2009, pp. 323–335.

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

Контактная информация

Давлетбаев Руслан Раилевич — инженер-технолог.

Махиянов Наиль — кандидат физико-математических наук; e-mail: nail-nk@rambler.ru

Davletbayev Ruslan Railevich — process engineer.

Makhiiyanov Nail — PhD; e-mail: nail-nk@rambler.ru